

⑤

Int. Cl.:

C 08 g, 31/24

C 07 f

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 39 b5, 31/24  
12 o, 26/03

⑩

Offenlegungsschrift 1 812 562

⑪

Aktenzeichen: P 18 12 562.7

⑫

Anmeldetag: 4. Dezember 1968

⑬

Offenlegungstag: 18. Juni 1970

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Silylsubstituierte Harnstoffderivate

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉓

Vertreter: —

㉔

Als Erfinder benannt: Göltz, Dr. Hans Dietrich, 5000 Köln-Stammheim;  
Degener, Dr. Eberhart, 5090 Leverkusen; Oertel, Dr. Günter,  
5000 Köln-Flittard; Simmler, Dr. Walter, 5074 Odenthal-Schlinghofen;  
Schmelzer, Dr. Hans-Georg, New Martinsville, W. Va. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

1812562

6.70 009 825/1908

8/90

Best Available Copy

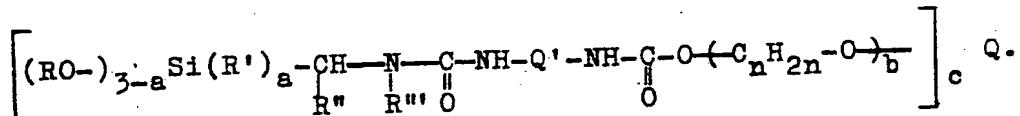
1812562

# FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKUSEN-Bayerwerk 3. Dezember 1968  
Patent-Abteilung H/By

## Silylsubstituierte Harnstoffderivate

Die Erfindung betrifft neue carbofunktionelle Organosilane, die man als carbamatmodifizierte Harnstoffderivate auffassen kann, entsprechend der Formel



Darin, wie auch in sämtlichen nachfolgenden Formeln, ist

$\text{R}$  ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest,

$\text{R}'$  ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}''$  ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,

$\text{R}'''$  ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,

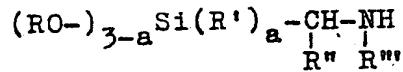
$\text{Q}'$  ein Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Cycloalkylen-, Arylalkylen-, Arylen- oder Alkylarylenrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder ein vom Diphenylmethan durch Entzug von zwei Wasserstoffatomen abgeleiteter Arylenrest,

Le A 11 911

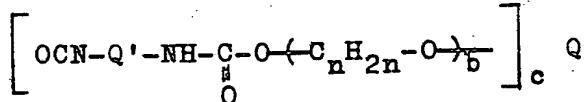
009825/1908

Q ein ein- bis sechswertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen,  
a = 0, 1, 2 oder 3,  
n = 2, 3 oder 4,  
b = null oder eine der ganzen Zahlen von 1 bis 200,  
c = Wertigkeitszahl von Q,  
wobei diese Reste und Zahlenwerte an jeder Stelle einer Molekel unabhängig voneinander gewählt sind.

Zur Herstellung dieser Verbindungen verfährt man erfindungsgemäß in der Weise, daß man ein Aminoalkylsilanderivat der Formel



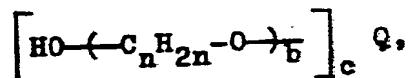
mit einem isocyanatmodifizierten Carbamidsäureester der Formel



bei einer Temperatur zwischen -20 und 150°C, vorzugsweise zwischen 20 und 60°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Diese Umsetzung verläuft im allgemeinen exotherm; nötigenfalls ist ihr Verlauf durch Kühlung zu mäßigen und bei Nachlassen durch Erwärmen beschleunigt zu Ende zu führen. Als Verdünnungsmittel eignen sich sowohl inerte Lösungsmittel, wie Cyclohexan

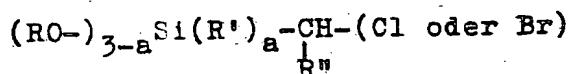
oder Toluol, als auch alkoholische Hydroxylverbindungen, einschließlich höhermolekularer, und Gemische dieser Arten. Die Hydroxylverbindungen können zum Verdünnen deshalb verwendet werden, weil Isocyanate bekanntlich mit Aminen wesentlich schneller reagieren als mit Alkoholen. Hat man als Verdünnungsmittel eine nichtflüchtige, höhermolekulare Hydroxylverbindung gewählt, insbesondere beispielsweise einen Polyalkylen glykolmonoalkyläther der Formel



so ist es oft vorteilhaft, diesen Polyäther im Reaktionsprodukt zu belassen. Falls man dagegen ein flüchtiges Lösungsmittel zum Verdünnen verwendet hat, so entfernt man es in der Regel aus dem Umsetzungsprodukt durch Destillation, in einigen Fällen mit Vorteil in einem Dünnschichtverdampfer.

Die neuen Produkte eignen sich als Haftung vermittelnde Zwischenschichten auf silicatischen Oberflächen, die mit Kunststoffen überzogen werden, ferner als grenzflächenaktive Agentien und als Vorprodukte zur Herstellung von Organopolysiloxanharzen. Ihre Harnstoff- wie auch ihre Carbamatgruppierung verleihen ihnen eine gewisse Polarität und bewirken damit im Vergleich zu den nicht funktionellen Organosiliciumverbindungen eine Verminderung der gelegentlich nachteiligen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Darüber hinaus ist ihre Viskosität, verursacht durch die Harnstoffgruppierung, verhältnismäßig hoch, was für manche Organopolysiloxanharze erstrebenswert ist.

Die zur Herstellung der neuen Produkte verwendeten Aminomethylsilanderivate werden nach bekannter Methode durch Umsetzung eines Chlor- oder Brommethyilsilanderivats der Formel



mit einem Amin der Formel  $R'' \text{ NH}_2$  bei einer Temperatur zwischen 20 und  $150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen 50 und  $120^\circ\text{C}$ , hergestellt.

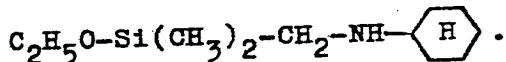
Mit Vorteil wählt man dazu primäre Amine mit Siedepunkten oberhalb  $40^\circ\text{C}$ , wie Cyclohexylamin oder Isobutylamin, die vorzugsweise in fünf- bis zehnfachem Überschuß angewendet werden und dann als Komponente des zu gewinnenden Reaktionsproduktes und zugleich als Säurebinder und als Verdünnungsmittel dienen.

So kann man die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Aminomethylsilanderivate folgendermaßen herstellen:

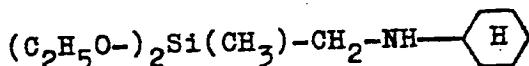
A) Zu 992 g (10 Mol) Cyclohexylamin gibt man unter Rühren 394 g (2 Mol) Dimethyl-(brommethyl)-methoxysilan, wobei die Temperatur auf ungefähr  $100^\circ\text{C}$  ansteigt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang zum Sieden unter Rückfluß und filtriert das ausgefallene Aminsalz nach Erkalten ab. Durch fraktionierte Destillation des Filtrats erhält man bei 18 Torr zwischen 115 und  $118^\circ\text{C}$  das N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-dimethylmethoxysilan der Formel

Le A 11 911

039825/1908

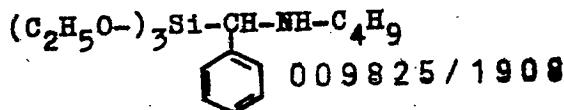


B) 356 g (3,6 Mol) wasserfreien Cyclohexylamins erwärmt man auf 45°C und gibt dazu allmählich, so daß sich die Temperatur zwischen 60 und 70°C hält, 136 g (0,6 Mol) Methyl-(brommethyl)-diäthoxysilan. Danach erhitzt man das Gemisch noch eine Stunde lang auf 100°C und filtriert es dann bei Raumtemperatur. Durch fraktionierte Destillation des Filtrats erhält man bei 14 Torr zwischen 130 und 133°C das N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-methyldiäthoxysilan der Formel



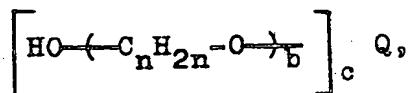
mit dem Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4460$ .

C) Zu 136 g (1,86 Mol) n-Butylamin gibt man bei ungefähr 60°C tropfenweise 103,5 g (0,31 Mol)  $\alpha$ -Brombenzyltriäthoxysilan, das sich in bekannter Weise durch Bromieren von Benzyltrichlorsilan und nachfolgende Äthanolyse herstellen lässt. Danach erhitzt man das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden lang zum Sieden unter Rückfluß und befreit es von überschüssigem Amin durch Druckminderung auf 15 Torr und Erhitzen bis auf 80°C. Den Rückstand löst man in 100 cm<sup>3</sup> wasserfreien Cyclohexans, filtriert das ausgefallene Butylammoniumbromid ab und erhält durch fraktionierte Destillation bei 0,03 Torr zwischen 100 und 105°C das  $\alpha$ -(Butylamino)-benzyltriäthoxysilan der Formel



als farblose Flüssigkeit mit dem Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4705$ .

Die isocyanatmodifizierten Carbamidsäureester erhält man nach ebenfalls bekannten Verfahren durch Umsetzung von Diisocyanaten, z.B. Toluylendiisocyanat-(2,4) oder Hexamethylendiisocyanat, mit Hydroxylverbindungen der Formel



wobei man vorzugsweise das Diisocyanat in einem erheblichen Überschuß, so daß die Zahl der OCN-Gruppen im anfänglichen Reaktionsgemisch das Zweie- bis Sechsfache der Zahl der HO-Gruppen beträgt, anwendet und das am Ende der Reaktion übriggebliebene Diisocyanat durch Destillation entfernt, auch hier vorteilhafterweise in einem Dünnschichtverdampfer.

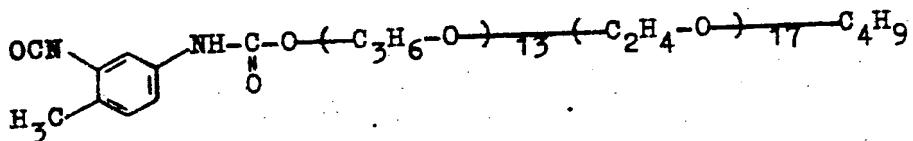
Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten isocyanatmodifizierten Carbamidsäureester lassen sich in folgender Weise herstellen:

1) Von einem wasserfreien Polyalkylenglykolmonobutyläther, der in bekannter Weise durch Oxalkylierung von je 1 Mol n-Butanol zuerst mit 17 Mol Äthyleneoxyd und weiterhin mit 13 Mol Propylenoxyd hergestellt ist und dessen Molgewicht im Mittel 1550 g beträgt, mischt man 3000 g bei 20 bis 25° C mit 1740 g (10 Mol)

1812562

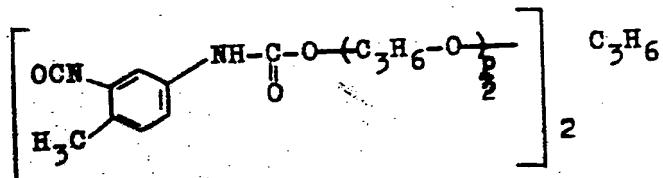
- 7 -

Toluylendiisocyanat-(2,4) und erhitzt das Gemisch 5 Stunden lang auf 70°C. Dann befreit man das Reaktionsprodukt von dem überschüssigen Toluylendiisocyanat durch nötigenfalls wiederholte Dünnschichtdestillation bei 0,1 bis 0,2 Torr und 150°C. Als Rückstand erhält man ohne nennenswerten Ausbeuteverlust ein hellgelbes Öl, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht. Sein Gehalt an OCN-Gruppen beträgt 2,62 Gewichtsprozent, sein Molgewicht im Mittel demnach 1605 g.

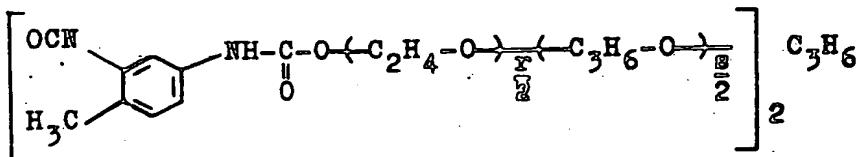
2) Von einem Polypropylenglykol, das in bekannter Weise durch Oxalkylierung von je 1 Mol 1,2-Dihydroxypropan mit 28,4 Mol Propylenoxyd hergestellt ist und dessen Molgewicht im Mittel 2000 g beträgt, mischt man 1000 g mit 522 g (3 Mol) Toluylendiisocyanat-(2,4) und erhitzt das Gemisch 6 Stunden lang auf 70°C. Dann befreit man das Reaktionsgemisch in einem Dünnschichtverdampfer bei 0,2 Torr und 150°C von überschüssigem Toluylendiisocyanat. Der Rückstand ist entsprechend der Formel



mit p im Mittel = 28,4 zusammengesetzt. Sein Gehalt an OCN-Gruppen beträgt 3,75 Gewichtsprozent, sein Äquivalentgewicht somit 1120 g.

009825 / 1908

3) Von einem Polyalkylen glykol, das in bekannter Weise durch Oxalkylierung von je 1 Mol 1,2-Dihydroxypropan zuerst mit 59,8 Mol Propylenoxyd und weiterhin mit 11,6 Mol Äthylenoxyd hergestellt ist und dessen Molgewicht 4000 g beträgt, mischt man 1500 g bei Raumtemperatur mit 522 g (3 Mol) Toluylendiisocyanat-(2,4) und erhitzt das Gemisch 6 Stunden lang auf 70°C. Dann befreit man das Reaktionsgemisch in einem Dünnschichtverdampfer bei 0,1 bis 0,2 Torr und 150°C von überschüssigem Toluylendiisocyanat. Als Rückstand erhält man ein klares, hellgelbes Öl, dessen Zusammensetzung der Formel

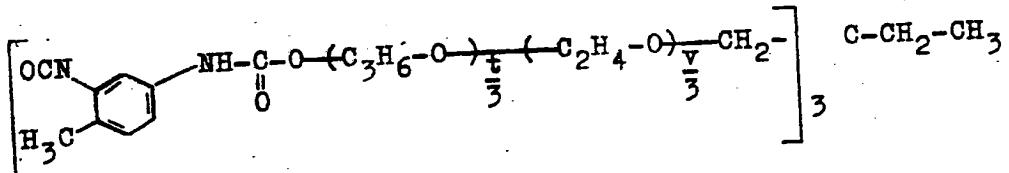


mit r im Mittel = 11,6 und s im Mittel = 59,8 entspricht. Sein Gehalt an OCN-Gruppen beträgt 2,1 Gewichtsprozent, sein Äquivalentgewicht 2000 g.

4) Von einem Trihydroxypolyäther, der in bekannter Weise durch Oxalkylierung von je 1 Mol 1,1,1-Trimethylolpropan zuerst mit 7,5 Mol Äthylenoxyd und weiterhin mit 53 Mol Propylenoxyd hergestellt ist und dessen Molgewicht im Mittel 3430 g beträgt, mischt man 1000 g bei Raumtemperatur mit 348 g (2 Mol) Toluylendiisocyanat-(2,4) und erhitzt das Gemisch 6 Stunden lang auf 70°C. Dann befreit man das Reaktionsprodukt in einem Dünnschichtverdampfer bei 0,1 bis 0,2 Torr und 150°C von überschüssigem Toluylendiisocyanat.

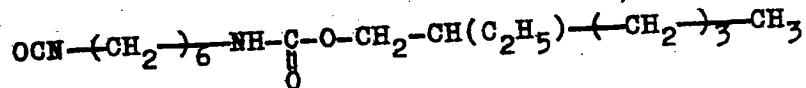
- 9 -

Als Rückstand erhält man ein hellgelbes Öl, dessen Zusammensetzung der Formel



mit  $t$  im Mittel = 53 und  $v$  im Mittel = 7,5 entspricht. Sein Gehalt an OCN-Gruppen beträgt 3,35 Gewichtsprozent, sein Äquivalentgewicht demnach 1255 g.

5) 130 g (1 Mol) 2-Aethylhexanol gibt man unter Rühren bei 80 bis 90°C tropfenweise zu 1008 g (6 Mol) Hexamethylen-diisocyanat und hält das Gemisch dann weitere 5 Stunden lang bei 80°C. Danach befreit man es in einem Dünnschichtverdampfer bei 0,3 Torr und 150°C von überschüssigem Diisocyanat. Es hinterbleibt eine klare, niederviskose, hellgelbe Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel



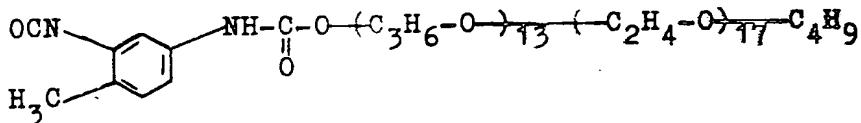
entspricht und deren OCN-Gehalt 15 Gewichtsprozent beträgt.

#### Beispiel 1

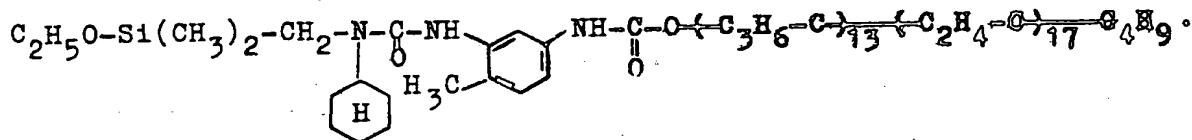
161 g (0,1 Mol) eines isocyanatmodifizierten Carbamidsäureesters der Formel

Le A 11 911

009825/1908

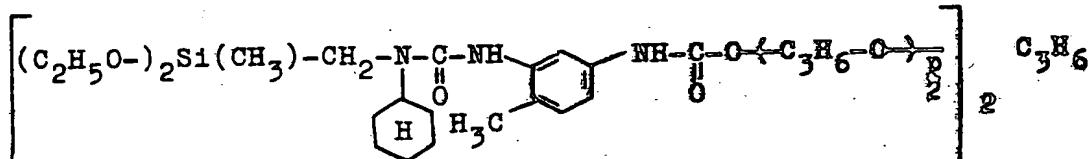


mischt man mit 21,5 g (0,1 Mol) N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-dimethyläthoxysilan und röhrt das Gemisch 20 Stunden lang, wobei die Temperatur vorübergehend bis auf 45°C ansteigt. Das am Ende der Reaktion vorliegende Produkt ist ein hellgelbes, klares, viskoses Öl, das in Wasser löslich ist, von einer Zusammensetzung entsprechend der Formel



### Beispiel 2

112 g (0,1 Grammäquivalent) eines isocyanatmodifizierten Carbamidsäureesters, wie er vorangehend unter 2) beschrieben ist, mischt man mit 24,5 g (0,1 Mol) N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-methyldiäthoxysilan und röhrt das Gemisch bei Raumtemperatur zunächst eine Stunde lang bei Atmosphärendruck, dann bei 0,5 Torr noch eine halbe Stunde lang zur Entgasung. Das verbleibende Produkt ist entsprechend der Formel

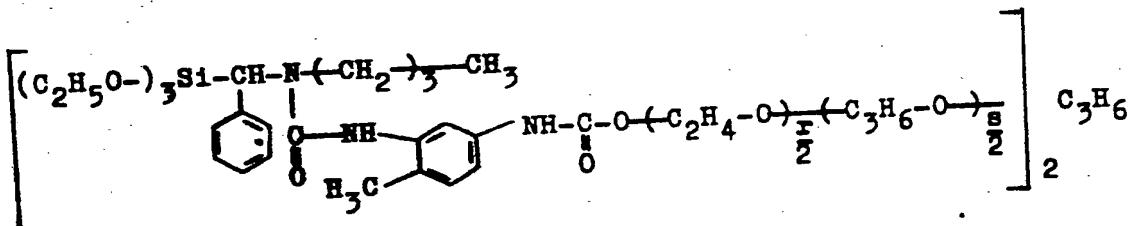


mit p im Mittel = 28,4 zusammengesetzt.

009825 / 1900

### Beispiel 3

200 g (0,1 Grammeäquivalent) eines isocyanatmodifizierten Carbamidkureesters, wie er vorangehend unter 3) beschrieben ist, mischt man mit 32,5 g (0,1 Mol)  $\alpha$ -(n-Butylamino)-benzyltriäthoxysilan und röhrt das Gemisch bei Raumtemperatur zunächst eine Stunde lang bei Atmosphärendruck, dann bei 0,5 Torr eine weitere Stunde lang zur Entgasung. Es verbleibt ein klares, dünnflüssiges, hellgelbes Öl von einer Zusammensetzung entsprechend der Formel

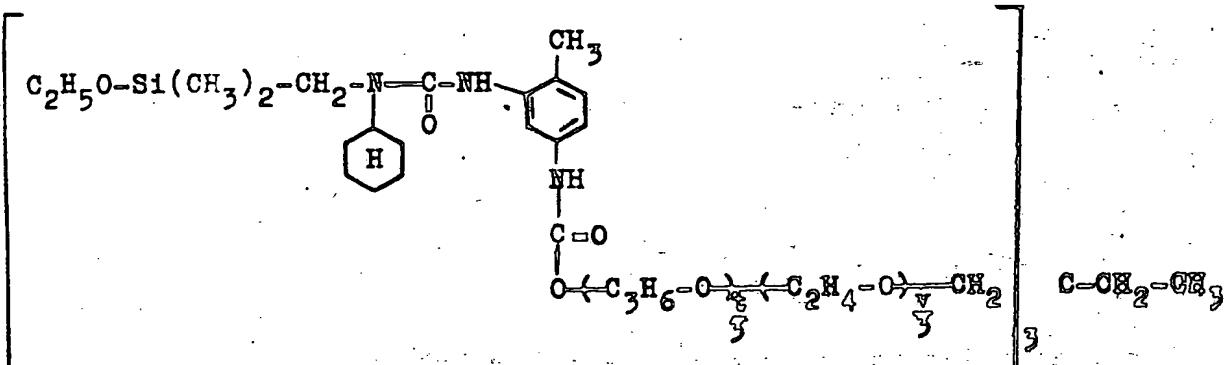


mit  $r$  im Mittel = 11,6 und  $s$  im Mittel = 59,8.

### Beispiel 4

253 g (0,2 Grammeäquivalent) eines isocyanatmodifizierten Carbamidsäureesters, wie er vorangehend unter 4) beschrieben ist, mischt man mit 43 g (0,2 Mol) N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-dimethyläthoxysilan und röhrt das Gemisch 3 Stunden lang, wobei die Temperatur anfänglich auf ungefähr 40°C ansteigt. Danach entgast man das Reaktionsprodukt durch Druckminderung auf 0,1 bis 0,5 Torr eine Stunde lang bei Raumtemperatur. Es verbleibt ein klares, hellgelbes Öl von einer Zusammensetzung entsprechend der Formel

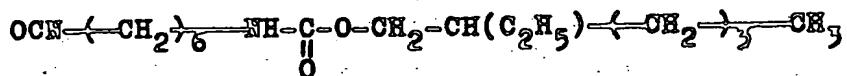
009825 / 1908



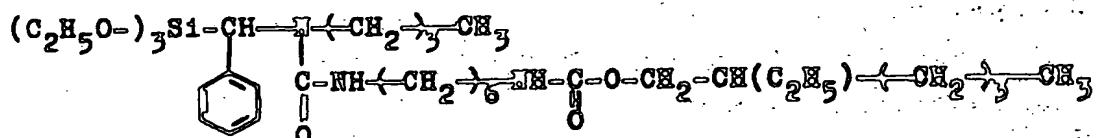
mit  $t$  im Mittel = 53 und  $v$  im Mittel = 7,5.

Beispiel 5

27,9 g (0,1 Grammeäquivalent) eines isocyanatmodifizierten Carbamidsäureesters der Formel



gibt man allmählich und unter Eis kühlung zu 32,5 g (0,1 Mol)  $\alpha$ -(Butylamino)-benzyltrimethoxysilan, vorführt das Gemisch 0,1 Mol halbe Stunde lang und erhält so eine klare, violette, fast farblose Flüssigkeit von einer im Wesentlichen der Formol

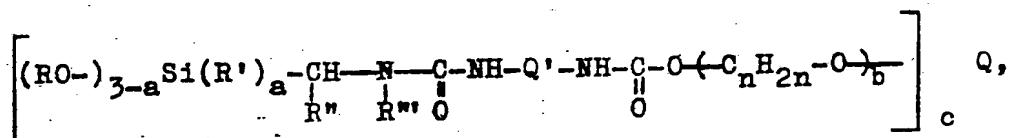


entsprechenden Zusammensetzung.

- 13 -

Patentansprüche

## 1. Silylsubstituierte Harnstoffderivate der Formel



worin an jeder Stelle einer Molekel unabhängig voneinander

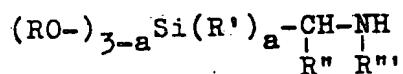
R ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest,  
 R' ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,  
 R'' ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,  
 R''' ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,  
 Q' ein Alkylenrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Cycloalkylen-, Arylalkylen-, Arylen- oder Alkylarylenrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder ein vom Diphenylmethan durch Entzug von zwei Wasserstoffatomen abgeleiteter Arylenrest,  
 Q ein ein- bis sechswertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen,  
 a = 0, 1, 2 oder 3,  
 n = 2, 3 oder 4,  
 b = null oder eine der ganzen Zahlen von 1 bis 200,  
 c = Wertigkeitszahl von Q.

## 2. Verfahren zur Herstellung von silylsubstituierten Harnstoffderivaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein

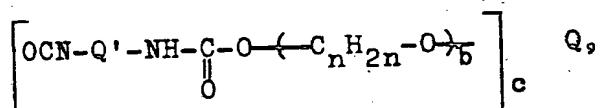
1812562

- 14 -

Aminoalkylsilanderivat der Formel



mit einem isocyanatmodifizierten Carbamidsäureester der  
Formel



bei einer Temperatur zwischen -20 und 150°C, gegebenenfalls  
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

009825 / 1900

Le A 11 911

THIS PAGE BLANK (USPS),

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**